PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. 12. Januar 1901. 2. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

E. L. Nichols, Vorläufige Notiz über den Wirkungsgrad der Acetylenflamme. S. 221.

V. Dvořák, Ein Vorlesungsversuch über Kapillarität. S. 223.

V. Dvořák, Bemerkung zu den Kreiselversuchen. S. 224.

V. Dvořák, Durchbohren dünnwandiger Glaskugeln. S. 224.

Mitteilungen aus dem physikalischen Institute der Universität Pisa (Direktor A. Battelli):
No. 7: F. Oliveri, Über Polarisation mit Wechselströmen. S. 225.

E. Riecke, Über Schichtung in einem Strome elektrischer Teilchen. S. 227.

Referate:
W. Hittorf, Über das elektromotorische Verhalten des Chroms; W. Hittorf, Über die Passivität der Metalle; F. Micheli, Die elektromotorische Kraft und die optischen Konstanten des Chroms. S. 229.

Eingegangene Schriften. S. 232.

Personalien. S. 232.

Anzeige. S. 232.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Vorläufige Notiz über den Wirkungsgrad der Acetylenflamme.

Von Eduard L. Nichols.

Gewisse vorläufige Versuche über die Acetylenflamme, welche unter meiner Leitung im physikalischen Laboratorium der Cornell-Universität gemacht worden sind, liefern Material, aus dem ein angenäherter Wert des Wirkungsgrades berechnet werden kann. Die experimentelle Arbeit bestand aus drei getrennten Teilen: die Bestimmung des Wirkungsgrades der Strahlung durch die Herrn Stewart und Hoxie; die Messung der Verbrennungswärme des Acetylens durch Herrn H. A. Rands, und die Bestimmung des Verhältnisses der Gesamtstrahlung zu der gesamten in der Flamme erzeugten Wärme durch Herrn Albert Ball.

Unter Wirkungsgrad der Strahlung soll verstanden werden: die das Licht liefernde Energie der Flamme, dividiert durch die gesamte Strahlungsenergie. Zahlreiche Messungen dieser Grösse für verschiedene künstliche Lichtquellen, sind von früheren Beobachtern gemacht worden. Die erhaltenen Resultate, einschliesslich des von Stewart und Hoxie für die Acetylenflamme erhaltenen, sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die von Herren Stewart und Hoxie untersuchte Flamme war von der gewöhnlichen flachen Form, wie sie von dem bekannten Napheybrenner hervorgebracht wird. Bei ihrer Untersuchung wurde ein Bolometer aus Eisendraht in einer geeigneten Entfernung von dieser Flamme aufgestellt, und das Verhältnis der Lichtstrahlung zur Gesamtstrahlung durch Einschaltung eines mit Wasser gefüllten Glastroges bestimmt. Die Dicke dieses Troges war so gewählt, dass die Strahlen eine Schicht von 1 cm Wasser und 0,4 cm Glas zu durchdringen hatten. Die Durchlässigkeit des Wassertroges für nicht leuchtende Strahlung wurde annäherungsweise durch Einschaltung eines ähnlichen Troges mit Jod-Schwefelkohlenstofflösung bestimmt, wobei die Lösung so konzentriert war, dass sie für die sichtbare Strahlung undurchlässig wurde. Der

Tabelle.

Lichtquelle	Beobachter	Lichtstrahlung — Gesamtstrahlung
Walrathkerze	Thomsen[1])	0,0210
Paraffinkerze	Rogers[2])	0,0153
Moderatorlampe	Thomsen[1])	0,026
Leuchtgas	Thomsen[1])	0,0197
„	Langley	0,0240
„ (Fledermausbrenner)	Rogers[2])	0,0128
„ (Argandbrenner)	Rogers[2])	0,0161
Glühlampe	Blattner[3])	0.05 to 0.06
„	Merritt[4])	Verschiedene Werte um 0,06
„	(Aus der Integration der Kurven von Abney und Festing[5])	0,055
Welsbachglühstrpf.	Stebbins	0,02 bis 0,07
Kalklicht (neu)	Crehore[6])	0,14
„ (alt)	Crehore[6])	0,084
Acetylen	Stewart und Hoxie	**0,105**
Flammenbogen (Foucault)	Tyndall	0,104
„	Nakano[7])	0,104
„	Marks[8])	0,08 bis 0,13
Magnesiumlicht	Rogers[2])	0,125
Geisslerröhren	Staub[9])	0,32

1) Thomsen, Poggendorffs Ann. **125**, 348.
2) Rogers, American Journal of Science, **43**, 301.
3) Blattner, Der optische Nutzeffekt der Glühlampen, Frauenfeld 1886.
4) Merritt, American Journal of Science, **37**, 67.
5) Nichols, American Institute of Elec. Engineers, **6**, 165.
6) Nichols und Crehore, Physical Review, **2**, 161.
7) Nakano, American Institute of Elec. Engineers, **6**, 308.
8) Marks, Ibid., **7**, 175.
9) Staub, Inaugural-Dissertation, Zürich 1900.

Wassertrog und der mit Jod gefüllte wurden so aufgestellt, dass die strahlende Acetylenflamme auf ihrem Wege zum Bolometer beide in der genannten Reihenfolge durchsetzen mussten. Es ergab sich, dass der Jodtrog 51 Prozent der durch den Wassertrog hindurchgegangenen Energie absorbierte, während das Verhältnis des durch den Wassertrog hindurchgegangenen Lichtes zu der gesamten Strahlungsenergie 0,207 war. Unter der Voraussetzung, dass der Jodtrog für die Strahlen des infraroten Spektrums vollständig durchlässig, für diejenigen des sichtbaren vollständig undurchlässig ist, erhalten wir daher für den Wirkungsgrad der Strahlung der Acetylenflamme $0{,}51 \times 0{,}207 = 0{,}105$. Es sind gegenwärtig Versuche unternommen, die Gültigkeit dieser Annahme zu prüfen; aber da bei den zahlreichen früheren Bestimmungen des Wirkungsgrades der Strahlung über die Eigenschaften der Jodlösung ähnliche Voraussetzungen gemacht worden sind, so ist der oben erwähnte Wert mit den in der Tabelle für andere Lichtquellen gegebenen Werten vergleichbar. Es ist nicht anzunehmen, dass die Untersuchung der Absorption infraroter Strahlen durch Jodlösung zu irgend einer beträchtlichen Änderung in diesem Werte für den Wirkungsgrad der Flamme führen wird.

Aus der Tabelle geht hervor, dass der Wirkungsgrad der Strahlung der Acetylenflamme derjenigen des Flammenbogens gleichkommt und grösser ist, wie der aller früher gemessenen künstlichen Lichtquellen, mit Ausnahme des Lichtes brennenden Magnesiums und des von den elektrischen Entladungen in Vakuumröhren ausgehenden.

Der gesamte Wirkungsgrad der Acetylenflamme.

Unter dem Ausdruck Gesamtwirkungsgrad soll das Verhältnis der Lichtenergie zu der gesamten, von der Flamme entwickelten Energie verstanden werden. Bei der Messung dieser Grösse wurde es für nötig erachtet, direkte experimentelle Bestimmungen der Verbrennungswärme des Acetylengases zu machen. Das Gas war das gewöhnliche ungereinigte Acetylen, wie es von einem Generator erhalten wird, in welchem käufliches Calciumkarbid in eine grosse Menge Wasser geworfen wird. Eine angenäherte Probe des bei diesen Experimenten verwendeten Gases zeigte die Gegenwart beträchtlicher Mengen anderer Gase als Acetylen; hauptsächlich inaktiver. Der mittlere Wert einiger Bestimmungen der Verbrennungswärme, bei denen eine modifizierte Form des Favre- und Silbermannschen Kalorimeters angewendet wurde, war 10000 Kalorien. Derselbe bleibt beträchtlich hinter dem theoretischen Wert von 12200 zurück, der von Pellissier angegeben wurde, aber die Differenz ist im wesentlichen das, was man nach der Analyse des Gases erwarten muss. In der vollständigeren Untersuchung dieses Gegenstandes, die gegenwärtig ihren Fortgang nimmt, soll eine ausgedehnte Reihe von Bestimmungen der Verbrennungswärme des Acetylens gemacht werden, nachdem dasselbe einer eingehenden Reinigung unterzogen worden ist.

Um das Verhältnis der gesamten in der Flamme erzeugten und der durch Strahlung abgegebenen Wärme zu finden, wurde eine Thermosäule in den Stromkreis eines Galvanometers von geeigneter Empfindlichkeit eingeschaltet. In einem geeigneten Abstand von der Vorderseite der Thermosäule wurde die Acetylenflamme aufgestellt, unter Zwischenschaltung eines Schirmes mit einem Diaphragma, welches sich beliebig öffnen und schliessen liess. Die Ablenkung bei Belichtung mit der Flamme wurde mit derjenigen verglichen, welche man erhielt, wenn man an Stelle der Flamme eine kugelförmige, mit heissem Wasser gefüllte, aussen geschwärzte Flasche brachte. Das Wasser in dieser Flasche wurde mit Hilfe einer Wicklung von Neusilberdraht erhitzt und die ihr elektrisch zugeführte Energie wurde durch Messung von Strom und Spannung an den Enden der Wicklung gemessen. Um zu bestimmen, welcher Betrag dieser Energie durch Konvektion verloren ging, wurde die Energie, die nötig war, um die Flasche auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten, verglichen, wenn sie in Luft, und wenn sie im Vakuum aufgehängt war. Verluste durch Leitung wurden für die Zwecke dieser vorläufigen Untersuchungen als zu vernachlässigen angesehen. In gleicher Weise wurde angenommen, dass die Strahlung sowohl von der Flasche, wie von der Flamme nach allen Richtungen gleichgross war. Der Grad von Annäherung, bis zu welchem diese Voraussetzungen erfüllt sind, wird in dem weiteren Fortgang der Experimente zu Tage treten. Die Ergebnisse zweier vorläufigen Experimente, in denen die Bestimmung der Verbrennungswärme von Herrn Rands verwertet, und die erwähnte Annahme über die Verteilung der Strahlung von Flamme und Flasche verwendet wurde, sind im folgenden mitgeteilt:

Experiment A.

Molekulargewicht des Acetylens (C_2H_2), 26.

Molekularvolumen des Acetylens, (760 mm und 273° abs.), 22,4.

Druck, mit welchem das Gas dem Brenner zugeführt wurde, 766 mm.

Temperatur des Gases 293° (abs.).

Volumen von 26 g des Gases, bei genanntem Druck und Temperatur 23,85 l.

Gasverbrauch 0,174 l in der Minute, oder 0,00316 g in der Sekunde.

Gesamtwärme, die in der Sekunde durch die Reaktion erzeugt wurde $0{,}00316 \times 10{,}000 = 31.6$.

Ablenkung des Galvanometers 11,0 Skalenteile.

Anzahl der in der Sekunde von der Flamme ausgestrahlten Kalorien, wie sie durch die obengenannte Ablenkung angezeigt wird, 7,13.

$$\frac{\text{Gesamtstrahlung}}{\text{Gesamtwärme}} = \frac{7{,}13}{31{,}6} = 0{,}225.$$

Gesamtwirkungsgrad: unter der Annahme, dass der Wirkungsgrad der Strahlung 10,5 Prozent ist, $0{,}225 \times 0{,}105 = 0{,}0236$. Bei Experiment A war die Flamme unter Normalgrösse.

Experiment B.

Gasverbrauch 0,297 l in der Minute, oder 0,00539 g in der Sekunde.

Gesamte durch die Reaktion erzeugte Wärme, in der Sekunde $0{,}00539 \times 10{,}000 = 53{,}9$.

Galvanometerablenkung 16,12 Skalenteile.

Anzahl der in der Sekunde ausgestrahlten Kalorien, wie sie durch die obengenannte Ablenkung angezeigt wird, 10,25.

$$\frac{\text{Gesamtstrahlung}}{\text{Gesamtwärme}} = \frac{10{,}25}{53{,}9} = 0{,}190.$$

Gesamtwirkungsgrad: unter der Annahme, dass der Wirkungsgrad der Strahlung 10,5 Prozent ist, $0{,}190 \times 0{,}105 = 0{,}0199$.

Bei dem Experiment B hatte die Flamme normale Grösse.

Der Gasdruck bei Experiment B war grösser wie bei Experiment A, und der kleinere Wert des totalen Wirkungsgrades ist wahrscheinlich durch die grössere Geschwindigkeit zu erklären, mit welcher die Verbrennungsprodukte in diesem Falle von dem heissen Mittelpunkte der Flamme weggejagt werden. Es ist ersichtlich, dass das Verhältnis der Gesamtstrahlung zur gesamten Verbrennungsenergie eine Funktion des Gasdruckes sein muss, und dass es bei einer bestimmten Flammengrösse ein Maximum erreichen wird. Es ist zu hoffen, dass die in Angriff genommenen Experimente über diesen Gegenstand endgültige Werte für dieses Verhältnis geben werden.

Die Werte des Gesamtwirkungsgrades der Acetylenflamme, die aus diesen vorläufigen Untersuchungen hervorgehen, sind viele Male grösser, als die entsprechenden Werte für gewöhnliche Gas- und Ölflammen, und sie sind wenigstens doppelt so gross, als der entsprechende Wert für den Lichtbogen unter den für ihn günstigsten Bedingungen. Nur die Magnesiumflamme, welche nach Rogers, dank der sehr kleinen Verluste durch Konvektion und des grossen Wirkungsgrades der Strahlung, einen Gesamtwirkungsgrad von 0,1025 hat, ist der Acetylenflamme in dieser Hinsicht überlegen.

Physikalisches Laboratorium der Cornell-Universität.

Juni 1900.

(Eingegangen 6. Dezember 1900.)

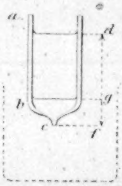
(Aus dem Englischen übersetzt von H. Th. Simon.)

Ein Vorlesungsversuch über Kapillarität.

Von V. Dvořák.

Folgender Versuch ist leicht ausführbar und selbst ohne Projektion auf ziemliche Entfernung sichtbar, kann auch gut projiziert werden.

Ein Glasrohr *ab* (s. Figur) von 13 mm Durchmesser ist unten plötzlich verengt; die Spitze bei *c* sei möglichst kurz und dünn im Glase; der Öffnungsdurchmesser ist ca. 0,5 mm. Giesst man langsam Wasser in das Rohr, so beträgt



bei meiner Röhre die Höhe der Wassersäule *df* gegen 22 mm; giesst man mehr Wasser hinein, so fliesst ein Teil heraus.

Giesst man Alkohol in die Röhre, so ist die Höhe *fg* der Flüssigkeit bedeutend kleiner, obwohl das spezifische Gewicht des Alkohols kleiner ist, als das des Wassers; die Flüssigkeitssäule wird nämlich von dem Oberflächenhäutchen bei *c* getragen und die Oberflächenspannung ist für Wasser 7,5 mg per Millimeter, für Alkohol bloss 2,5 (für Äther 1,88).

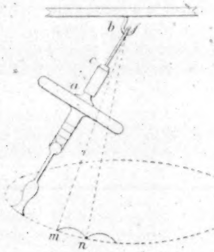
Noch auffallender ist folgender Versuch. Man giesse wieder Wasser in das Rohr, bis zur Maximalhöhe. Dann gebe man einige Tropfen Äther in ein kleines Becherglas und halte dieses unterhalb *c* (in der Figur punktiert); sofort beginnt das Wasser in einzelnen Tropfen auszufliessen; das Ausfliessen hört auf, sobald man das Becherglas entfernt, und stellt sich von neuem ein, wenn das Becherglas genähert wird. Die Ätherdämpfe verringern nämlich bedeutend die Oberflächenspannung des Wasserhäutchens bei *c*.

Bemerkung zu den Kreiselversuchen.

Von V. Dvořák.

Man zeigt gewöhnlich, wie die Kreiselachse einen Kreiskegel beschreibt (die sogenannte Präzession); jedoch müsste der Theorie zufolge die Achse auch noch die sog. Nutation[1]) zeigen. Es war mir nun auffallend, dass bei den gewöhnlichen Kreiselversuchen, z. B. mit den sehr verbreiteten Schmidtschen Kreiseln, von einer solchen Nutation nichts zu sehen ist; den Grund davon wird man im folgenden ersehen.

Man kann vorerst durch eine kleine Änderung auch mit dem Schmidtschen Kreisel die Nutation zeigen, sowie denselben als sogenanntes Polygonalpendel verwenden. Man verfertige nämlich ein Ansatzstück *ab* (s. Figur; Länge *ab*



= 6,5 cm), welches statt der Spitze auf die Kreiselachse aufgeschraubt wird und bei *b* eine Öse mit innen zugeschärftem Rande besitzt, welche auf ein Häkchen aufgehängt wird. Das Häkchen ist in einer eisernen Querstange eingeschraubt, welche in zwei Stativen gut befestigt wird. Man setze den Kreisel in Rotation und hänge ihn schief auf; es zeigt sich eine deutliche Nutation der Achse, die allmählich verschwindet, so dass bloss die Präzession übrig bleibt. Nun bringe man die Achse mit der Hand in Ruhe und lasse sie wiederum los: die Auszackungen *mn* sind nun, da die Rotationsgeschwindigkeit schon abgenommen hat, grösser wie früher; nachdem nun auch diese Nutation verschwunden ist, wiederhole man das Verfahren; zum Schlusse sind die Auszackungen so gross, dass der Kreisel ein sogenanntes Polygonalpendel vorstellt, wo die reine Präzessionsbewegung nicht mehr auftritt, weil die Rotationsgeschwindigkeit zu klein ist.

Will man den Kreisel hauptsächlich als Polygonalpendel verwenden, so empfiehlt es sich, den kurzen Stab *bc* durch einen längeren zu ersetzen (*ab* etwa = 21 cm); es tritt dann auch bei der grössten erreichbaren Rotationsgeschwindigkeit die reine Präzession nicht mehr auf, falls man die Achse in schiefer Lage loslässt[1]); man muss, um selbe zu erzielen, die Achse im Sinne der Präzession mit richtiger Geschwindigkeit herumführen und dann freilassen.

Man nehme nun wieder das kurze Stäbchen *bc* und hänge die Öse in einen Faden, oder in ein Häkchen, das man in der Hand hält; man sieht dann keine Spur von einer Nutation, sondern bloss die einer Präzession, indem die der Nutation entsprechenden Schwankungen der Achse fast augenblicklich durch die nachgiebige Aufhängung gedämpft werden. Nimmt man zu diesem Versuch das längere Stäbchen *bc*, so hören die Schwankungen der Achse in kurzer Zeit auf, und die Achse stellt sich vertikal.

Zum Schlusse noch einen, wie ich glaube, neuen Versuch. Man nehme das längere Stäbchen, und es soll der Kreisel keine Rotation besitzen; man kann denselben als konisches Pendel verwenden, indem man die Bewegung mit der Hand einleitet und dann den Kreisel freilässt. Die Schwingungsdauer des konischen Pendels ist $= 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}\cos\alpha}$, wo l die reduzierte Länge und g die Schwerebeschleunigung bedeutet.

Der Kreisel soll nun rotieren und die Achse die Präzessionsbewegung ausführen (man muss diese ebenfalls mit der Hand einleiten, siehe oben); die Schwingungsdauer ist jetzt sehr gross. Man kann das so auffassen, als wenn die Schwere fast ganz aufgehoben wäre.

Nun fasse man das Stäbchen *bc* und führe die Achse recht schnell in einem der Präzessionsbewegung entgegengesetzten Sinne herum und lasse sie frei: der Kreisel hält auch diese umgekehrte Präzessionsbewegung bei, die viel rascher verläuft, als die normale Präzession und ist der Unterschied höchst auffallend; es ist also so, als ob in dem Ausdrucke für die Schwingungsdauer die Schwere angewachsen wäre.

Der Versuch erfordert einige Übung und beschreibt der Endpunkt der Achse gewöhnlich nicht Kreise, sondern kreisähnliche Kurven.

1) Siehe z. B. Winkelmanns Handbuch der Physik **I**, 185.

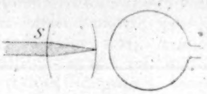
1) Der Endpunkt der Achse beschreibt dann Kurven, die man in Rieckes Experimentalphysik **1**, 88, nachsehen kann.

Durchbohren dünnwandiger Glaskugeln.

Von V. Dvořák.

Man nehme einen runden Kohlenstift *S* (s. Figur) für elektrisches Licht von etwa 4 mm

Dicke, bringe die Spitze in eine Gebläseflamme und halte die Kugel daneben. Ist der Stift weissglühend, so drücke man ihn sanft mit schwacher Drehung in die Kugel und ziehe ihn dann sofort zurück. Die so entstandene kleine



Öffnung hat innen aufgeworfene Ränder und springt nicht aus. Ich habe so ohne vorherige Übung eine Kugel in kurzer Zeit wie ein Sieb durchlöchert; es war nach einigen Monaten noch kein Sprung an der Kugel zu bemerken.

Agram, 19. Dezember 1900.

(Eingegangen 21. Dezember 1900.)

Mitteilungen aus dem physikalischen Institute der Universität Pisa. (Direktor: A. Battelli.)

No. 7[1]: F. Oliveri, Über Polarisation mit Wechselströmen.

§ 1. Schalten wir in einen von Wechselströmen durchflossenen Stromkreis ein Voltameter ein, so kann die Elektrizitätsmenge, welche während einer Halbperiode das Voltameter selbst passiert,

1. kleine Polarisationen hervorbringen;
2. dem Maximum nahekommende Polarisationen erzeugen;
3. die Elektroden sättigen und die Elektrolyse veranlassen.

Im ersten Fall wird der Polarisationsvorgang durch die von Mengarini[2]) aufgestellte Formel ausgedrückt:

$$(1) \qquad p = P\,I\,\frac{T}{2\pi}\left(\cos\cdot\frac{2\pi t}{T} - 1\right),$$

(p bedeutet die elektromotorische Polarisationskraft, P und I sind Konstanten und T ist die Periode). Für den zweiten Fall gilt die Formel:

$$(2) \qquad p = -A\left\{1 - 10^{\frac{BIT}{S\pi}\left(\cos\cdot\frac{2\pi t}{T} - 1\right)}\right\},$$

(hier sind A. B. I. S Konstanten und T ist Periode), welche Formel von Malagoli[3]) herrührt. Sie ist aus der Bartolischen

$$p = -A\left\{1 - 10^{\frac{B}{S}\int_0^t i\,dt}\right\}$$

hergeleitet.

Im dritten Fall wird der Polarisationsverlauf für Werte zwischen 0 und dem Maximum durch Formel (2) dargestellt; sind die Elektroden gesättigt, so nimmt die Polarisation für die ganze Dauer der Elektrolyse eine konstante Grösse an und sinkt dann derart, dass der Verlauf aufs neue durch Formel (2) ausgedrückt wird. Die analytische Prüfung der Formeln (1) und (2) für die Polarisation ergiebt, dass den drei in Betracht gezogenen Fällen ein sinusoidaler, ein nahezu sinusoidaler, und ein Verlauf entspricht, den man aus diesem letzteren erhält, wenn man geeignete Strecken von Maximum und Minimum zusammenstellt.

§ 2. Um diese Resultate durch das Experiment zu prüfen, griff ich zu der Joubertschen (1) Methode des sogenannten momentanen Kontaktes. Mittels eines besonderen Unterbrechers wird der Wechselstrom in ein Voltameter geleitet, dessen Elektroden in bestimmten Momenten und für sehr kurze Zeiträume mit den Quadrantenpaaren eines Mascartschen Elektrometers in Verbindung stehen. Wurde der Unterbrecher gegen den induzierten Kreis des Alternators verschoben, so gelang es mir, die den gegebenen Grössen der Stromintensität entsprechenden Polarisationsgrössen zu bestimmen. Überträgt man auf zwei rechtwinklige Achsen sowohl die Verschiebungen wie die entsprechenden Polarisationsgrössen, so kann man Kurven zeichnen, die den Verlauf eben der Polarisation in den drei betrachteten Fällen darstellen.

Ich habe mit verschiedenen Elektrolyten experimentiert und fand die Bestätigung der oben auseinandergesetzten theoretischen Resultate.

§ 3. Man wird leicht die Bedingung erkennen, der die Frequenz eines Stromes von gegebener Intensität genügen muss, damit bei derselben die Elektrolyse stattfindet. Wir brauchen bloss das zu betrachten, was in einer Halbperiode geschehen muss, damit die Elektrolyse während eines Zeitintervalls, das in der Halbperiode selbst einbegriffen ist, eintritt. Damit dies geschieht, muss aber während einer Halbperiode eine grössere Elektrizitätsmenge passieren als nöthig ist, um das Voltameter zu depolarisieren und um es aufs neue zu sättigen, da ja der Charakter der Elektroden gewechselt wird.

Bezeichnen wir mit Q die Elektrizitätsmenge, welche dazu gehört, um das Polarisationsmaximum zu erzeugen, so wird die gesuchte Bedingung durch die Ungleichung ausgedrückt:

$$I\int_0^{\frac{T}{2}} \sin\frac{2\pi t}{T}\,dt > 2\,Q,$$

1) No. 6: Diese Zeitschrift 1, 494, 1900.
2) Atti R. Acc. Lincei serie IV, Vol. VI.
3) Atti dell' Accademia Gioienia di Catania Vol. V serie IV.

welche sich in die andere Ungleichung verwandelt

$$\frac{I\,T}{\pi} > 2\,Q.$$

Bei Anwendung der Joubertschen Methode konnte ich in experimenteller Weise feststellen, dass bei Konstanthaltung der Intensität i eines Wechselstroms, der Elektrolyse hervorufen kann, und bei Veränderung von T, leicht diejenigen Grössen von T zu finden sind, bei denen sich keine Elektrolyse mehr zeigt und bei denen der Polarisationsverlauf sehr nahezu ein sinusoidaler ist.

§ 4. Zwischen der Intensität eines Wechselstroms und der elektromotorischen Polarisationskraft eines in den Stromkreis eingeschalteten Voltameters giebt es, wie man weiss, eine Phasenverschiebung. Im Falle von kleinen Polarisationen ist die Intensität des Stromes der elektromotorischen Polarisationskraft um 90^0 voraus. Keine der allgemein bekannten Methoden zur Bestimmung einer Phasenverschiebung eignet sich zum experimentellen Nachweis dieses theoretischen Resultats; ich habe deshalb eine grossenteils neue Methode angewendet. Ich brachte in den Stromkreis einen Stromwender, ein Voltameter mit dem Widerstand R und einen Widerstand R' ohne Selbstinduktion.

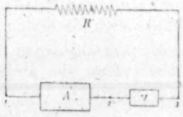


Fig. 1.

Im Stromkreis habe ich drei Punkte, 1, 2, 3, ins Auge gefasst und indem ich mit v_1, v_2, v_3 die Höhe des Potentials in diesen drei Punkten bezeichne, setze ich

$$v_{iK} = v_i - v_K,$$

wobei

$$v_{iK} = -v_{Ki};\ v_{12} + v_{23} + v_{31} = 0 \text{ ist.}$$

Die Energie P, die vom Strome beim Passieren von Punkt 2 zu Punkt 3 geliefert wird, ist ausgedrückt durch

$$P = i\,e_{32} = R\,i^2 - i\,p$$

(hier ist p die elektromotorische Polarisationskraft und i die Stromstärke), wobei

$$p = R\,i + e_{23} \text{ ist.}$$

Nehme ich an, dass e_{iK}, i, p sinusoidal sind und die gleiche Periode T haben, so erhalte ich

$$i = I \sin m\,t.$$

$$p = P \sin(mt + \varphi)$$
$$e_{iK} = E_{iK} \sin(mt + \Theta_{iK}),$$

wo I, P, E_{iK} die Maxima von i, p, e_{iK}, $m = \frac{2\pi}{T}$ und φ und Θ_{iK} die Phasenverschiebungen der entsprechenden elektromotorischen Kräfte gegen die Intensität des Stromes sind.

Wir zeichnen jetzt in eine Ebene eine Strecke AB von der Länge I, die von einem beliebigen Punkt A ausgeht (Fig. 2). In gleicher

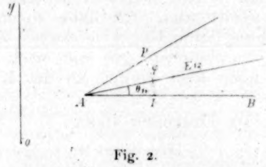


Fig. 2.

Weise zeichnen wir eine von demselben Punkt ausgehende Strecke für jede der Variablen e_{iK}, p von der entsprechenden Länge E_{iK}, P, die mit der Strecke AB den Winkel Θ_{iK}, φ bilden. In jedem Augenblick t wird die Grösse der betrachteten Variablen durch die Projektion des entsprechenden Abschnittes auf eine Achse oy dargestellt, welche in Übereinstimmung mit der Periode T rotiert, und einen Anfangswinkel $\frac{\pi}{2}$ mit der Richtung AB einschliesst.

Die Summe von mehreren der betrachteten Variablen ist auf der nämlichen Achse durch die Projektion der Resultierenden aus den entsprechenden Strecken gegeben. Wir können nun die Variablen so darstellen:

$$e_{31} = R'i$$
$$e_{32} = e_{31} + e_{12}$$
$$p = Ri + e_{32}.$$

Wir zeichnen eine Strecke $AB = E_{31}$ (Fig. 3) und nehmen A und B als Centren für

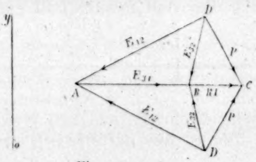


Fig. 3.

zwei Kreise, die wir mit den Radien E_{32} und E_{12} beschreiben; so erhalten wir die beiden Dreiecke ABD. Wir verlängern AB um ein Stück $BC = RI$ und verbinden D mit C. Die Projektion auf oy von jeder dieser Strecken giebt in jedem Augenblick die Grösse der ent-

sprechenden Variablen an; insbesondere zeigt die Projektion von P' die Grösse der elektromotorischen Polarisationskraft.

Der trigonometrisch bestimmbare Winkel GDB zeigt, wenn E_{12}, E_{31}, E_{32} einmal bekannt sind, die gesuchte Phasenverschiebung.

Die Zweideutigkeit des Vorzeichens verschwindet, da man schon weiss, dass die Stromintensität der Polarisation vorauseilt.

Ich verwendete Lösungen von 10, 20, 30, 40 Prozent und benutzte ein Mascartsches Elektrometer mit idiostatischer Methode für die Bestimmung von e_{12}, e_{31}, e_{32} und folglich für E_{12}, E_{31}, E_{32} und fand für die in Rede stehende Phasenverschiebung die Werte:

$84^0,52'$ $86^0,32'$ $85^0,7'$ $85^0,29'$.

Die Abweichungen von 90^0 müssen wahrscheinlich der Thatsache zugeschrieben werden, dass der in Anwendung gebrachte Strom nicht vollständig sinusoidal war.

Es scheint also auch experimentell bewiesen zu sein, dass im Falle von kleinen Polarisationen ein in einen Stromkreis eingeschaltetes, von einem Wechselstrome durchflossenes Voltameter sich wie eine Kapazität verhält.

In einem weiteren Aufsatze gedenke ich nächstens über Phasenverschiebung zwischen Strom und Polarisation während der Elektrolyse zu berichten.

(Eingegangen 21. Dezember 1900.)

(Aus dem Italienischen übersetzt von H. Rhumbler.)

Über Schichtung in einem Strome elektrischer Teilchen.

Von Eduard Riecke.

Als eine besonders merkwürdige und rätselvolle Erscheinung hat man von jeher die Schichtenbildung in Geisslerschen Röhren betrachtet. Sie zeigt, dass die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Ionen der Länge der Röhre nach in periodischer Weise wechseln, hier ansteigen, dort sinken können. Mit einer Wellenbewegung im gewöhnlichen Sinne hat die Erscheinung nichts zu thun; denn die Elemente der Strömung zeigen an einer und derselben Stelle der Röhre keinen periodischen Wechsel. Viel wahrscheinlicher ist es, dass die Schichtenbildung eine Begleiterscheinung der Strömung ist; ihr Analogon sind nicht die Kundtschen Staubfiguren, sondern die Anschwellungen und Einschnürungen eines unter hohem Drucke austretenden Gasstrahles und der periodische Wechsel der Dichtigkeit, welcher damit verbunden ist. Es ist nicht unmöglich, dass zwischen dieser Ausströmungserscheinung und der Schichtung eines elektrischen Funkens ein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Für die Strömung elektrischer Teilchen in einem homogenen elektrischen Felde bot sich zunächst eine andere Möglichkeit der Schichtung, welche im folgenden entwickelt ist.

1. Es sei ein homogenes elektrisches Feld gegeben von der Intensität $\mathfrak{F}$, in diesem bewegen sich in der Richtung der Kraftlinien gleichartige elektrische Teilchen so, dass in einer zu den Kraftlinien senkrechten Ebene die Geschwindigkeit aller Teilchen die gleiche ist. Ausser der äusseren Kraft $\mathfrak{F}$ wirken noch die zwischen den Teilchen selbst vorhandenen inneren elektrodynamischen Kräfte. Das elektrische Feld sei aber ausserdem von einem neutralen Mittel erfüllt, dessen Einfluss auf die Bewegung sich in einer mit der Geschwindigkeit proportionalen Reibung geltend macht.

2. Die elektrodynamischen Wechselwirkungen. Bei der Berechnung dieser Wirkungen legen wir das Gesetz von Clausius zu Grunde, welches von J. J. Thomson auch aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet worden ist.

Die Kraft, welche ein im Punkte x, y, z befindliches Teilchen von der Ladung ε von einem zweiten Teilchen ε_1 an der Stelle x_1, y_1, z_1 erleidet, habe in der Richtung der x-Achse die Komponente Ξ. Die Geschwindigkeitskomponenten der Teilchen seien u, v, w und u_1, v_1, w_1; dann ist:

$$\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_1}\Xi = -\frac{d\psi}{dx} + k\frac{d\psi}{dx}\left\{u u_1 + v v_1 + w w_1\right\} - k\frac{d}{dt}\left\{\psi u_1\right\}.$$

ψ ist bei Clausius gleich der reciproken Entfernung der beiden Teilchen; wir setzen voraus, dass ψ nur in grösserer Entfernung übergeht in $\frac{1}{r}$, dass aber in kleiner Entfernung die Werte von ψ selbst und von seinen Differentialquotienten sehr viel grösser seien, als die Werte von $\frac{1}{r}$ und von den Differentialquotienten von $\frac{1}{r}$.

Nehmen wir an, dass die Teilchen sich alle nur in der Richtung der Kraftlinien bewegen, und identifizieren wir diese Richtung mit der Richtung von x, so wird:

$$\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_1}\Xi = -\frac{d\psi}{dx} + k\frac{d\psi}{dx}u_1^2 - k\psi\frac{du_1}{dt}.$$

Verstehen wir unter η die räumliche elektrische Dichte an irgend einer Stelle des Feldes, so wird die ganze elektrische Kraft, welche das Teilchen ε von den umgebenden Teilchen erleidet, gegeben durch:

$$X = -P\varepsilon(1-ku^2)\frac{d\eta}{dx} + Qk\varepsilon\eta\frac{du^2}{dx} - Rk\varepsilon\eta\frac{d^3u^2}{dx^3}.$$

Die Clausiussche Konstante k ist gleich dem Quadrate der reciproken Lichtgeschwindigkeit; P, Q, R sind Konstante, die abhängen von den Parametern der Funktion ψ.

3. Zwischen der Stärke der elektrischen Strömung i, der elektrischen Dichte η und der Geschwindigkeit u besteht die Beziehung:

$$i = \eta u.$$

Im stationären Zustande ist i konstant.

4. Die Differentialgleichung für die Bewegung des Teilchens ε wird:

$$\mu\frac{du}{dt} = \varepsilon\mathfrak{F} - P\varepsilon(1-ku^2)\frac{d\eta}{dx} + Qk\varepsilon\eta\frac{du^2}{dx} - Rk\varepsilon\eta\frac{d^3u^2}{dx^3} - \varrho u$$

Setzen wir hier:

$$\eta = \frac{i}{u} \quad \text{und} \quad \frac{du}{dt} = \frac{1}{2}\frac{du^2}{dx},$$

so ergiebt sich:

$$Rk\varepsilon i\frac{1}{u}\frac{d^3u^2}{dx^3} + \left(\frac{\mu}{2} - \frac{Qk\varepsilon i}{u}\right)\frac{du^2}{dx} - P\varepsilon i\frac{1-ku^2}{u^2}\frac{du}{dx} + \varrho u = \varepsilon\mathfrak{F}.$$

Wir führen nun die beschränkende Voraussetzung ein, dass u in dem betrachteten Teil des Feldes sich nur wenig von seinem Anfangswert u_0 entferne; setzen wir dementsprechend

$$u = u_0 + \mathfrak{u},$$

so ist der Wert von $\mathfrak{u}$ sehr klein gegen u_0, und wir erhalten für $\mathfrak{u}$ die Gleichung:

$$\frac{d^3\mathfrak{u}}{dx^3} + \left\{\frac{\mu u_0}{2Rk\varepsilon i} - \frac{2Q-P}{2R} - \frac{P}{2Rku_0^2}\right\}\frac{d\mathfrak{u}}{dx} + \frac{\varrho}{2Rk\varepsilon i}\left(\mathfrak{u} + u_0 - \frac{\varepsilon\mathfrak{F}}{\varrho}\right) = 0.$$

Das Integral dieser Gleichung lässt sich in der Form schreiben:

$$u = \frac{\varepsilon F}{\varrho}\left\{1 - e^{-\alpha(x-x_0)}\right\} + u_0 e^{-\alpha(x-x_0)} + a\,e^{\frac{\alpha}{2}(x-x_0)}\sin\pi\beta(x-x_0).$$

Es ist dann für $x = x_0 : u = u_0$. Das periodische Glied verschwindet für: $x = x_0$, $x = x_0 + \frac{1}{\beta}$, $x = x_0 + \frac{2}{\beta}, \ldots$; es ist also $\frac{1}{\beta}$ die halbe Wellenlänge des periodischen Gliedes. Für grosse Werte von $x - x_0$ ist in den Punkten, für welche das periodische Glied verschwindet $u = \frac{\varepsilon\mathfrak{F}}{\varrho}$.

Setzen wir

$$\xi = \beta(x - x_0),$$

und dividieren wir die vorhergehende Gleichung mit dem Anfangswerte u_0 der Geschwindigkeit, so erhalten wir:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{\varepsilon\mathfrak{F}}{\varrho u_0}\left(1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta}\xi}\right) + e^{-\frac{\alpha}{\beta}\xi} + \frac{a}{u_0}e^{\frac{\alpha}{2\beta}\xi}\sin\pi\xi.$$

5. Wir benutzen die Werte von ξ als Abscissen und repräsentieren die Werte von u/u_0 durch eine Kurve, indem wir sie als Ordinaten senkrecht zu den entsprechenden Werten von ξ auftragen. Die Kurve u/u_0 entsteht dann aus der Superposition einer Exponentialkurve und einer Sinuslinie von wachsender Amplitude. Die halbe Wellenlänge der Sinuslinie ist gleich $\frac{1}{\beta}$.

Nun ist die elektrische Dichte $\eta = \eta_0\frac{u_0}{u}$, wenn η_0 der Anfangswert der Dichte. Eine Kurve, welche die reziproken Werte von $\frac{u}{u_0}$ darstellt, giebt also ein Bild von der Verteilung der elektrischen Dichte η. Wir erhalten wieder eine Superposition einer Exponentialkurve und einer Wellenlinie. Die halbe Wellenlänge der letzteren ist wieder gegeben durch $\frac{1}{\beta}$.

Die Konstante β hängt in sehr komplizierter Weise ab von μ, ϱ, $i\,u_0$ oder η_0, u_0, k, ε, P, Q, R; die Abhängigkeit ist aber eine solche, dass $\frac{1}{\beta}$, d. h. die halbe Wellenlänge des periodischen Gliedes abnimmt, wenn ϱ und u wachsen, zunimmt, wenn η_0 wächst.

6. In einem reibungslosen Feld ergiebt sich für die Geschwindigkeit:

$$u = u_0 + \frac{r\pi\xi}{p\sqrt{p}} + a\sin\pi\xi.$$

Hier ist:

$$p = \frac{\mu u_0}{2Rk\varepsilon i} - \frac{2Q-P}{2R} - \frac{P}{2Rku_0^2};$$

$$r = \frac{\varepsilon\mathfrak{F}}{2Rk\varepsilon i}.$$

Bei kleinen Geschwindigkeiten u_0 kann aber p negativ werden: $p = -p'$. Dann wird:

$$u = u_0 - \frac{r\pi\xi}{p'\sqrt{p'}} + a\left\{e^{\pi\xi} - e^{-\pi\xi}\right\}.$$

Die Bewegung ist aperiodisch.

Der Fall der aperiodischen Bewegung kann auch im reibenden Felde eintreten; es ergiebt sich aber aus den Werten der Konstanten, dass im reibenden Felde sehr viel kleinere Anfangsgeschwindigkeiten dazu erforderlich sind.

7. Elektrische Doppelströmung in Geisslerschen Röhren. Aus den Formeln ergiebt sich, dass die Wellenlänge des periodischen Gliedes bei den positiven Ionen sehr viel kleiner sein muss, als bei den negativen Elektronen. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, das Problem der elektrischen Doppelströmung in einer Geisslerschen Röhre wenigstens näherungsweise zu lösen. Dabei wird die Annahme eingeführt, dass die gesamte Menge der positiven Ionenladungen im Innern der Röhre annähernd gleich sei der Menge der negativen. Wenn dann zwischen den maassgebenden Konstanten gewisse Ungleichungen erfüllt sind, so ergiebt sich ein periodischer Wechsel positiver und negativer freier Ladungen im Innern der Röhre, wie er bei der Schichtung beobachtet wird. Die Schichtendicke stimmt im ganzen überein mit dem reziproken Werte der Konstanten β für die negativen Elektronen.

Eine wesentliche Lücke der Betrachtung wird dadurch bedingt, dass sie keine Rücksicht auf Bildung und Zersetzung neutraler Moleküle im Innern der Röhre nimmt. Die erstere, die mit dem Leuchten der Schichten zusammenhängt, wird da besonders häufig sein, wo entgegengesetzte elektrische Teilchen mit vermehrter Geschwindigkeit einander entgegen sich bewegen.

J. J. Thomson hat in seiner Theorie die Vorgänge der Bildung und Zersetzung neutraler Moleküle zum Ausgangspunkt der Betrachtung gemacht; diese Theorie bezieht sich aber nicht auf den Fall der Schichtung. Eine Verbindung der Betrachtungen von J. J. Thomson mit den vorstehenden Untersuchungen ist nicht möglich, da seine Theorie, wenigstens in ihrer weiteren Ausbildung, gleiche Geschwindigkeiten der Ionen voraussetzt.

Nach dem Abschlusse der vorstehenden Untersuchung erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit des Herrn G. T. Walker. Dieser geht aus von den Prinzipien der kinetischen Gastheorie und gelangt zu einer Differentialgleichung für das elektrostatische Potential, deren Lösung ein periodisches Glied enthält.

(Eingegangen 23. Dezember 1900.)

REFERATE.

Allgemeine Chemie.

Besorgt von Privatdozent Dr. **A. Coehn.**

W. Hittorf, Über das elektromotorische Verhalten des Chroms. Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 25. Erste Mitteilung Bd. 30. Zweite Mitteilung. **Über die Passivität der Metalle.** Ebenda Bd. 34.

F. Micheli, Die elektromotorische Kraft und die optischen Konstanten des Chroms. Archives des sciences physiques et naturelles IV (10) 1900.

Chrom, wie es jetzt nach dem Verfahren von Goldschmidt durch Reduktion mittelst Aluminium in grossen Mengen dargestellt wird, besitzt bei hellgrauer Farbe Metallglanz und erweist sich als guter Leiter der Elektrizität. Es bildet den Ausgangspunkt mehrerer interessanter Untersuchungen, in denen Hittorf das elektromotorische Verhalten des Metalles feststellt. Schon Berzelius nahm zwei allotropische Modifikationen an, von denen die eine, durch Reduktion des Oxydes mit Kohle erhalten, so indifferent war, dass sie selbst beim Kochen mit Königswasser nicht oxydiert wurde, während die andere, durch Reduktion von Chromchlorid mittelst Kalium gewonnen, sich bei 200—300° entzündete. Wöhler, der sein Chrom darstellte, indem er *Cr Cl* mit Zink reduzierte, machte ähnliche Beobachtungen und konnte bereits den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität konstatieren.

Die Versuche von Hittorf lehren, dass Chrom verschiedene Zustände besitzt, in denen ihm ebenso verschiedene Eigenschaften zukommen. Im inaktiven Zustande ist es ein edles Metall, das kein anderes aus der Lösung seiner Salze reduziert und am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Platin steht. Im aktiven Zustande dagegen nimmt es beim Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen. Im passiven Zustande bildet Chrom seine höchste Verbindungsstufe, die Chromsäure, während es im aktiven Zustand als Chromosalz in Lösung geht. Befindet es sich in jenem Zustande, in dem es seine mittlere Verbindungsstufe, Chromisalze, bildet, so liegen seine Eigenschaften zwischen den erwähnten. Diese drei Zustände sind nicht scharf von einander getrennt, sondern viele Zwischenstufen verbinden sie. Eine bequeme Methode, den Zustand des Elementes festzustellen, besteht nach Hittorf darin, dass man die elektromotorische Kraft

bestimmt, die Chrom und Platin zu einem Element vereinigt, liefern. Hittorf verwendet hauptsächlich nachfolgende Kombinationen

$$Cr \mid H_2 Cr O_4 \text{ conc.} \mid Pt$$

$$Cr \mid Na Cl \text{ conc.} \mid H_2 Cr O_4 \text{ conc.} \mid Pt$$

Ist das Chrom aktiv, so liefert ein derartiges Element eine elektromotorische Kraft von 1,4—1,8 Volt, im inaktiven Zustande dagegen nur 0,2—0,4 Volt. Der aktive Zustand scheint der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft langsam und geht in den inaktiven über. Taucht man solch passives Chrom in eine konzentrierte Lösung einer Halogenwasserstoffverbindung, so zeigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur grüne Schlieren, ein Beweis dafür, dass es aktiv geworden ist. In den verdünnteren Lösungen ist zu dieser Umwandlung eine Temperaturerhöhung nötig. Die Chlorsalze der Alkalien und der alkalischen Erdmetalle müssen bis 100° erhitzt werden, noch höher die Chlorverbindungen von Metallen der Magnesiagruppe, weit höher die der leicht reduzierbaren Metalle. Der aktive Zustand bleibt nach Trennung und Erkaltung eine Zeit lang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher erhitzt war.

Der aktive Zustand lässt sich in den gleichen Säuren auch ohne Temperaturerhöhung erreichen, indem man das inaktive Chromstück kurze Zeit zur Kathode eines starken Stromes macht, wodurch das Element aktiv wird, so dass nach Öffnen des Stromes die Wasserstoffentwickelung fortdauert und es die Metalle wie *Cu, Au, Pd, Pt* aus ihren Salzen zu verdrängen und pulverförmig abzuscheiden vermag. Dass das verschiedenartige Verhalten des Chromes nicht durch eine Oxydschicht veranlaßt sein kann, beweist der Umstand, dass in Wasserstoffentwickelung begriffenes aktives Chrom, das doch sicher nicht mit einer Oxydschicht bedeckt ist, seine Inaktivität erlangt und gelbe Schlieren von $Cr O_3$ herabfallen läßt, wenn man es zur Anode eines hinreichend starken Stromes macht. Auch das Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigt, dass nicht eine Oxydschicht die Inaktivität bedingt. Auch hier wird aktives Chrom, das sich in verdünnter kalter HI zu $Cr I_2$ zersetzt, nachdem es zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht, inaktiv und vermag kein Jod zu binden, das in dunklen Schlieren herabfällt. Da Jod Wasser nicht zersetzt, so fehlt der Sauerstoff zur Oxydbildung vollständig. Man kann also bequem jeden der beiden Zustände hervorrufen, indem man das Chrom entweder als Anode oder Kathode verwendet. Als Anode wird es inaktiv und ist hierzu eine Intensität des Stromes nötig, die um so grösser sein muss, je stärker die Konzentration der Säure und je höher die Temperatur ist; umgekehrt muss der Strom, der ein Chromstück kathodisch aktiv machen soll, um so kräftiger sein, je verdünnter die Lösung und je niedriger die Temperatur.

Wie der fremde Strom, so vermag auch der Eigenstrom der Kombination $Cr \mid Na Cl_2 \mid Cr O_4 \mid Pt$ die Inaktivität bei Chrom allmählich hervorzurufen. Schliesst man die Kette durch einen geringen Widerstand, so fällt die elektromotorische Kraft beträchtlich. Sie erreicht jedoch den früheren Betrag wieder, wenn man einen hinreichend grossen Widerstand einschaltet, wozu Hittorf einen Bleistiftstrich auf Ebonitholz verwendet, der etwa 10^7 Siemenseinheiten besitzt. Auch dieses Fallen und Steigen oder, was dasselbe ist, dieses Inaktiv- und Aktivwerden, kann nicht durch eine Oxydschicht erklärt werden.

Auch ohne Anode eines Stromes zu sein, wird Chrom inaktiv unter dem Einfluss stark oxydierender Substanzen wie Chlor- und Bromwasser, Chromsäure und Chlorsäure, von denen die beiden ersteren am kräftigsten einwirken. Durch Jod und Schwefelcyan wird die elektromotorische Kraft nur um ein Geringes heruntergedrückt. Salpetersäure wirkt wieder stärker ein. So erniedrigte z. B. eine konzentrierte Säure die elektromotorische Kraft von 1,68 auf 0,23 Volt, allerdings erst in 15 Stunden. Je tiefer die Temperatur ist, um so länger dauert die erhaltene Passivität an. Stickstoffwasserstoffsaures Natrium wirkt wie $Na Cl$, indem das Chrom inaktiv wird, Chromsäure bildet und während gleichzeitig durch den Geruch erkennbarer freier Stickstoffwasserstoff entsteht, den die Chromsäure unter Stickstoffentwickelung reduziert. Die schwachen Säuren Ameisensäure, Phosphorsäure, Citronensäure, werden von Chrom ohne Stromzufuhr weder bei Zimmertemperatur noch in Siedehitze zersetzt. Bildet jedoch das Metall die Kathode eines kräftigen Stromes, so entsteht bei allen in gleicher Weise seine niedrigste Verbindungsstufe, doch zeigen die Säuren insofern einen beträchtlichen Unterschied, als in Ameisensäure der aktive Zustand erhalten bleibt, während er in Phosphorsäure und Citronensäure sofort wieder verschwindet.

Der aktive Zustand, welchen Chrom bei längerer Berührung mit geschmolzenem $Zn Cl_2$ oder $Na Cl + K Cl$ erlangt, ist weit beständiger als der nach den bereits erwähnten Verfahren erzielte. Die Kette $Cr \mid Na Cl \mid H_2 Cr O_4 \mid Pt$ mit einem derartigen Chromstück bewahrt ihre elektromotorische Kraft von 1,7 Volt selbst bei bestleitender Verbindung der Elektroden und liefert $Cr Cl_2$. Wie Zinkchlorid wirken auch alle Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle. Bedeckt man ein Chromstück durch Glühen in der Gebläseflamme mit einer hinreichend starken Oxydschicht, so liefert es in obiger Kombination eine elektromotorische Kraft von 1,8 Volt, die

so konstant ist, dass man ein Silbervoltameter einschalten kann. Aus dem Gewichtsverlust der Chromelektrode ergiebt sich das interessante Resultat, dass Chrom hierbei seine mittlere Verbindungsstufe Chromchlorid bildet. Die gleiche Verbindungsstufe bildet das Metall, wenn man Lösungen von Chlormetallen in absolutem Alkohol mit Chrom als Anode der Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft. Nur einmal erhielt Hittorf aktives Chrom von so ausserordentlicher Beständigkeit, dass es noch bei 10 Volt Spannung in wässriger Lösung von KCl in starken Strömen $CrCl_2$ lieferte, als er nämlich mit Platinfolie umwickeltes Chrom in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzen der Röhre erhitzte. Die naheliegende Vermutung, dass etwa entstandene Platinlegierungen diese starke Aktivität verursachen könnten, bestätigte sich nicht, da die durch Zusammenschmelzen von Platin und Chrom hergestellten Legierungen geringe elektromotorische Kräfte zeigen.

Nachdem durch die vorhergehenden Untersuchungen Hittorf gezeigt hat, dass nicht eine Oxydschicht die Ursache der Inaktivität von Chrom sein kann, beschäftigt sich derselbe in einer dritten Abhandlung mit der Ursache der Passivität des Eisens.

Bereits Faraday hatte die Hypothese aufgestellt, dass die Passivität des Eisens von einer dünnen Oxydschicht herrührt, eine Annahme, die durch die Versuche Hittorfs sehr unwahrscheinlich gemacht wird. Bildet man die folgende Kombination

$$Fe|NaNO_3|H_2CrO_4|Pt,$$

so zeigt dieselbe eine elektromotorische Kraft von 1,82—1,84 Volt, die jedoch bei geringerem äusseren Widerstand rapid auf 0,1 fällt. Das Eisen ist stark passiv geworden, ein Zustand, der nur von geringer Dauer ist, indem nach Öffnen des Stromes sich rasch die frühere elektromotorische Kraft wieder einstellt. Die Konzentration der Lösung von $NaNO_3$ hat auf dieses Verhalten des Eisens nur geringen Einfluss. Die Rückkehr aus dem passiven in den aktiven Zustand erfolgt langsamer, wenn der Kurzschluss der Kombination sehr lange gedauert hat. Diese stets von selbst eintretende Rückkehr des Eisens aus dem passiven in den aktiven Zustand lehrt deutlich, dass seine Inaktivität nicht durch eine Oxydschicht bedingt sein kann, da das Oxyd in $NaNO_3$ unlöslich ist und einmal entstanden, dauernde Passivität bewirken müsste.

Leichter wie durch den Eigenstrom wird Eisen inaktiv, wenn es zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht wird. Wie schon Schönbein fand, entwickelt sich jetzt Sauerstoff wie an einem Edelmetall, da es den Sauerstoff nicht zu binden vermag. Nur bei möglichst niedriger Temperatur konnten Spuren der Eisensäure nachgewiesen werden. Bringt man Eisen in eine neutrale Kupfer- oder Silbernitratlösung, so bewirkt es keine Fällung, eine Passivität, die durch starkes Erhitzen aufgehoben werden kann. In saurer Lösung tritt Fällung ein, die jedoch verhindert wird, wenn man das Eisen zur Anode einer genügend starken elektromotorischen Kraft macht. Wie schon Schönbein gezeigt, genügt die blosse Berührung mit einem elektropositiveren Metalle wie *Al*, *Zn*, *Cd*, selbst aktivem Eisen, um das passive Metall aktiv zu machen, eine Umwandlung, die gasförmiger Wasserstoff nicht bewirkt. Stärker wie die Nitrate rufen die Chromate und Acetate die Passivität hervor, während in Chloraten und Sulfaten die Passivität nur schwer eintritt. Schliesst man die Kombination $Fe|Na_2SO_4|H_2CrO_4|Pt$ kurz, so liefert selbst nach 8 Minuten dauerndem Kurzschluss die Kette eine elektromotorische Kraft von 1,5 Volt. Als Anode eines starken Stromes wird es nur dann passiv, wenn es selbst den Strom schliesst und entwickelt jetzt Sauerstoffblasen. Legt man den äusseren Strom erst an, nachdem das Eisen eingetaucht ist, so ist es auf keine Weise mehr passiv zu machen, sondern fährt fort, das Metall aus der Lösung auszufällen.

Von den Sauerstoffsäuren ist besonders das Verhalten der Salpetersäure gegen Eisen interessant. Die konzentrierte Säure macht das Eisen passiv. Als Anode eines starken Stromes bleibt es blank. Erst in der Nähe der Siedehitze tritt Oxydation ein. Die Kombination $Fe|HNO_3|Pt$ liefert eine elektromotorische Kraft von 0,28 Volt. Bringt man dieses Eisen in die Kombination $Fe|NaNO_3|H_2CrO_4|Pt$, so erhält man sofort eine elektromotorische Kraft von 1,81 Volt. Passivität scheint daher nur während der Berührung mit der starken Säure zu bestehen. Salpetersäure von der Dichte 1,38 vermag Eisen bereits bei niederer Temperatur anzugreifen. In verdünnterer Säure kann man die Auflösung des Eisens verhindern, wenn man es zur Anode eines stärkeren Stromes macht, worauf sich der Sauerstoff gasförmig entwickelt. Öffnet man jedoch den Strom, so löst sich das Eisen auf. Die Lösungen der freien Chromsäure wie Phosphorsäure greifen Eisen stark an. Als Anode eines stärkeren Stromes entwickelt es jedoch Sauerstoff. Die Kombination $Fe|NaOH|H_2CrO_4|Pt$ zeigt vor Stromschluss eine elektromotorische Kraft von 1,59 Volt, nach Stromschluss von wenigen Minuten 0,16 Volt.

Die Annahme, dass der passive Zustand des Eisens durch eine Oxydschicht entsteht, stützt sich vor allem auf einen Versuch Schönbeins, wonach in der Hitze angelaufenes Eisen in Salpetersäure von der Dichte 1,35 Sauerstoff entwickelt. Hittorf zeigt, dass die wie ein

Superoxyd wirkende Oxydschicht in Salpetersäure geringerer Dichte aufgelöst wird und dass angelaufenes Eisen gar nicht passiv ist, denn die Kombination: angelaufenes Eisen$|NaNO_3|H_2CoO_4|Pt$ zeigt vor Stromschluss am Elektrometer 1,76 Volt. Das angelaufene Chrom stimmt in seinem elektromotorischen Verhalten mit dem angelaufenen Eisen überein und lehrt ebenfalls, dass der passive Zustand nicht von einer Oxydschicht bedingt sein kann.

Nach Eisen, welches gemäss den beschriebenen Versuchen den passiven Zustand bereits weniger fest als Chrom hält und zwar fast nur in Sauerstoffsalzen, folgt Nickel, auf dieses Kobalt. Während in der Lösung salpetersaurer Salze Nickel als Anode noch durch eine fremde elektromotorische Kraft von etwa 2 Volt passiv zu werden und Sauerstoff zu entwickeln vermag, löst Kobalt sich auch unter dem Einfluss fremder Energie als Anode zu $Co(NO_3)_2$. Wie die Nitrate verhalten sich die Sulfate.

In Chromaten und Acetaten vermag jedoch selbst Kobalt als Anode eines stärkeren Stromes passiv zu werden. So besitzt z. B. die Kette $Cr|CH_3CO_2Na|H_2CrO_4|Pt$ vor Stromschluss eine elektromotorische Kraft von 1,52 Volt, nach Kurzschluss weniger wie 0,4 Volt. In freier Salpetersäure kann Kobalt nicht passiv gemacht werden, während Nickel als Anode eines Stromes von etwa 4,1 Volt Spannung Sauerstoff entwickelte. Wie freie Salpetersäure verhält sich freie Schwefelsäure.

Hittorf gelangt zu der Ansicht, dass in der Passivität, die die vier Metalle Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt annehmen können, ein Zwangszustand der Molekeln vorliege, der unter bestimmten Bedingungen sich entwickle. Die Zeit, welche die Teilchen gebrauchen, den Zwangszustand aufzugeben, ist abhängig von der Dauer, während welcher er bestanden. Mit der Zunahme dieser Dauer wird die Rückkehr verlangsamt.

Veranlasst durch diese Arbeiten Hittorfs hat Micheli nach einer anderen Methode die Frage nach dem Vorhandensein einer Oxydschicht zu lösen gesucht. Nach A. Oberbeck[1]) beträgt die Dicke eines Metallüberzugs, welcher einem Metall bereits die elektromotorische Wirksamkeit des Materials dieses Überzugs verleiht, 10^{-7} cm. Andererseits lassen sich nach der Methode von P. Drude[2]) durch Bestimmung der optischen Konstanten auf einem Metall noch Verunreinigungen konstatieren, deren Dicke $^1/_{1000}\ \lambda$ beträgt, indem eine Oberflächenschicht stets den Haupteinfallswinkel verkleinert und das Hauptazimut vergrössert. Micheli[1]) findet, dass während aktives Eisen einen Haupteinfallswinkel $\varphi = 74^0\ 42'$ und ein Hauptazimut $\psi = 27^0\ 50'$ besitzt, bei passivem Eisen $\varphi = 69^0\ 20'$; $\psi = 28^0\ 54'$ ist, dass also inaktives Eisen mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Micheli macht sein Eisen durch Eintauchen in konz. HNO_3 passiv. Wie jedoch bereits erwähnt, hat Hittorf gezeigt, dass Eisen nur in Berührung mit HNO_3 passiv bleibt. Bei inaktivem wie aktivem Chrom besitzen Haupteinfallswinkel und Hauptazimut nach Micheli den gleichen Betrag.

1) Oberbeck, Wied. Ann. **31**.
2) Drude, Wied. Ann. **39**.

1) Die Arbeit von Micheli erschien vor der Untersuchung „Über die Passivität der Metalle".

S. Oppenheimer.

(Eingegangen 2. Dezember 1900.)

Eingegangene Schriften.

(Eingehende Besprechung vorbehalten.)

Rapports présentées au Congrès de Physique, réuni à Paris 1900, sous les auspices de la Société française de physique, rassemblés et publiés par Ch. Éd. Guillaume et L. Poincaré, secrétaires généraux du Congrès. 3 Volumes gr.-in 8, avec figures. Paris (Quai des Grands-Augustins, 55) Librairie Gauthier-Villars. 1900. Frcs. 50.—
Tome I. Questions générales. Métrologie. Physique mécanique. Physique moléculaire. Frcs. 18.—
Tome II. Optique. Electricité. Magnétisme. Frcs. 18.—
Tome III. Electro-optique et ionisation. Applications. Physique cosmique. Physique biologique. Frcs. 18.—

Warburg, E., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 410 Original-Abbildungen im Text. XX u. 403 S. Tübingen, J. C. B. Mohr (Paul Siebeck). 1901. Mk. 7—

Personalien.

Professor Des Coudres in Göttingen erhielt einen Ruf in die neuerrichtete ausserordentliche Professur für theoretische Physik an der Universität Würzburg, hat denselben aber abgelehnt.

An der Technischen Hochschule in Stuttgart hat sich Dr. Englisch für wissenschaftliche Photographie habilitiert.

Professor Boltzmann in Leipzig wurde zum ord. Mitglied der kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften gewählt.

Professor Drude in Giessen erhielt einen Ruf nach Tübingen als Nachfolger von Professor Oberbeck, hat denselben aber abgelehnt.

Professor G. C. Schmidt in Eberswalde folgt zu Ostern dem Rufe in die neuerrichtete ausserordentliche Professur für theoretische Physik an der Universität Erlangen.

Der Privatdozent der Physiologie in Göttingen Dr. H. Boruttau hat den Titel Professor erhalten.

Anzeige.

Physiker

tüchtig und vermögend, kann als **Socius** in ein **gut rentierendes** physikalisch-technisches Laboratorium eintreten. Interessante Tätigkeit. Offerten mit Angabe der ev. verfügbaren Mittel unter **G. Q. 131** an **Rudolf Mosse, Berlin W.**, Leipzigerstr. 103.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.